第29卷 第3期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 3
2015 年 3 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH March 2015

海泡石-花球状BiOCl纳米复合材料的制备及其光催化性能*

何明乙 张 欢 戴亚堂 王 伟 罗洪镁 王体龙 胡小平

(西南科技大学材料科学与工程学院 绵阳 621010)

摘 要 用水解沉淀法在海泡石上负载BiOCl制备出BiOCl-海泡石负载材料, 研究了温度、pH值和$Bi(NO_3)_3$用量对材料形貌的影响; 以罗丹明B为目标降解物, 探究了材料的光催化性能。结果表明, 控制温度、pH值和$Bi(NO_3)_3$用量能制备出花球状BiOCl的负载材料。BiOCl球由片状BiOCl组装而成, 并均匀分散在海泡石中; BiOCl球比纯BiOCl的光催化效果提高了14.29%-16.67%, 且具有优异的循环稳定性。

关键词 无机非金属材料, BiOCl, 海泡石, 光催化, 花球状

分类号 TB321, TD985 文章编号 1005-3093(2015)03-0178-07

Preparation and Photocatalytic Activity of Sepiolite/Flower-Like BiOCl Nanocomposites

HE Mingyi ZHANG Huan** DAI Yatang WANG Wei LUO Hongmei WANG Tilong HU Xiaoping

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51373140.

Manuscript received August 20, 2014; in revised form October 21, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0816)2419630, E-mail: zhanghuan348@126.com

ABSTRACT Sepiolite/flower-like BiOCl nanocomposites as photocatalyst have been successfully prepared by hydrolysis precipitation method. And the influence of temperature, pH and $Bi(NO_3)_3$ concentration on the unique morphology of the nanocomposites was investigated. Moreover, the photocatalytic activity of these nanocomposites was examined for the degradation of rhodamine B. The results show that the flower-like BiOCl is uniformly dispersed on the sepiolite and this nanocomposites exhibit a photocatalytic efficiency of 14.29%-16.67% higher than that of pure BiOCl nanosheets for the degradation of rhodamine B, and the catalyst has an excellent cycling stability.

KEY WORDS inorganic nonmetallic materials, BiOCl, sepiolite, photocatalysis, flower-like

目前, 环境污染已经成为困扰人们的一个严峻问题。因此, 寻找保护环境的简便易行的方法成为研究的热点。半导体光催化氧化技术能在常温下利用光氧化分解污染物, 引起研究者们极大的兴趣[1]。近年来, 对光催化的研究集中在两个方面: 传统光催化材料的改性(如TiO_2、CdS、ZrO_2、ZnO等)和新型光催化剂的探索。2006年Zhang等[2]首次发现BiOCl比TiO_2有更高的催化效率, 而且低成本、易制备、结构稳定、无毒[3]。因此, 一些研究者对其进行了深入的研究[4-9]。目前关于这方面的研究主要集中在特殊形貌BiOCl材料的制备和改性, 而光催化剂合适的负载材料对其催化效率有重要的影响。传统的负载材料有海泡石、硅藻土、膨润土、高岭石、膨胀蛭石和硅灰石, 其中海泡石是一种呈纤维状的粘土矿物, 具有很大的比表面能, 可以吸附或覆盖多种催化剂单质或化合物, 有着更好的吸附效果[10]。例如, 海泡石负载TiO_2使材料的光催化性能得到大幅度的提高[11-12], 海泡石与ZnO结合更有利于ZnO光催化性能的发挥[13], 而利用海泡石合成的H-Fe-S光催化剂有着高效的光催化性能[14]。

本文以$Bi(NO_3)_3$为铋源, 浓盐酸为氯源, 氨水控

* 国家自然科学基金51373140资助项目。
2014年8月20日收到初稿; 2014年10月21日收到修改稿。
本文联系人: 张 欢

制pH水解沉淀, 制备海泡石-花球状BiOCl复合光催化材料, 探究海泡石对BiOCl形貌的影响, 并探索了温度、pH和$Bi(NO_3)_3$的量对材料形貌的影响。

1 实验方法

实验所用原料为海泡石、氨水(36%–38%)、$Bi(NO_3)_3\cdot5H_2O$(分析纯)、HNO_3(65%–68%)及浓盐酸(36%–38%)。

将海泡石原矿与水固液质量比1∶50混合, 搅拌12 h后静止12 h, 除去上清液和沉淀物, 将其中间物用1 mol/L的盐酸搅拌12 h, 抽滤, 洗涤。将滤饼在60℃下干燥12 h, 得到没有杂质的海泡石。

在30℃将2 g海泡石与100 mL的蒸馏水加入到烧瓶中, 并加入6 mL的浓盐酸, 机械搅拌30 min。然后加入30 mL的$Bi(NO_3)_3$(0.2 mol/L)溶液, 搅拌30 min, 此时用恒流泵恒速滴加氨水使其pH值为2, 反应0.5 h。然后抽滤, 洗涤, 60℃干燥12 h, 研磨粉碎, 得到海泡石-BiOCl复合物。

用X’Cert PRO X射线衍射仪进行XRD表征, Cu靶, 管电压40 kV, 管电流40 mA; 用Ultra 55场发射扫描电子显微镜和TM-1000型扫描电镜进行形貌表征。

选用400 W、波长为365 nm的高压汞灯作为紫外光源, 以罗丹明B溶液为目标降解物测定材料的光催化性能。分别称取一定量(其中含有10 mg的BiOCl)的光催化剂, 加入到盛有100 mL的罗丹明B (10 mg/L)溶液的500 mL的烧杯中, 磁力搅拌。其中灯管离液面15 cm, 避光搅拌0.5 h后, 打开紫外灯。最后将反应的溶液离心(离心强度4000 r/min, 离心时间15 min), 取上清液, 采用紫外可见分光光度计测定溶液的吸光度。

根据Langmuir定律, 吸光度与浓度成直线关系, 罗丹明B的光催化降解率为

$$K=(A_0-A_t)/A_0\times100\%$$

式中A_0为初始溶液的吸光度, A_t为反应时间t时溶液的吸光度。从而判定材料的光催化效果。

2 结果和讨论

2.1 样品的组成

图1给出了所做样品的XRD图谱, 其中海泡石图谱为提纯过后的X射线衍射图谱, 海泡石的X射线衍射图谱中有自己独特的衍射峰; BiOCl的图谱为实验制备的纯的BiOCl的图谱。图谱中所有的衍射峰均对应于四方晶相BiOCl(JCPDS: 06-0249), 表明产物为结晶度高、结构完整的BiOCl。从海泡石-

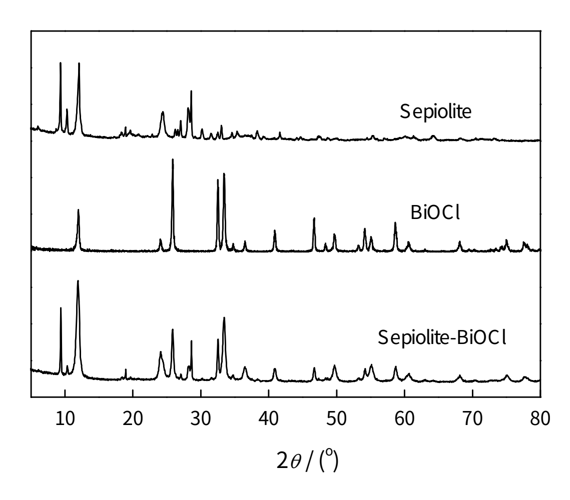


图1 海泡石、BiOCl、海泡石-BiOCl的XRD图谱
Fig.1 XRD spectra of sepiolite, BiOCl and sepiolite-BiOCl

BiOCl的图谱为实验所制备复合材料的X射线衍射图谱, 该图谱中在2θ为25.86º、32.46º、33.40º、34.72º、36.48º、40.84º、48.30º、49.68º、55.04º、58.56º处对应BiOCl的(110)、(110)、(102)、(111)、(003)、(112)、(201)、(113)、(104)、(212)晶面, 其他的峰9.49º、10.46º、19.02º、27.10º对应海泡石的衍射峰。由于BiOCl在11.92º和24.10º的衍射峰与海泡石的12.20º和24.46º衍射峰相近, 因而在11.03º和24.46º形成衍射峰。所以该复合材料由海泡石和BiOCl的组成。

2.2 工艺条件对复合材料的形貌的影响

2.2.1 pH值对材料形貌的影响 保持体系中海泡石用量、盐酸用量、$Bi(NO_3)_3$用量和温度不变, 分别在pH值为2、4.5、7、9.5时制备海泡石-BiOCl负载材料。图2给出了所制备的材料的SEM图。从图中可以看出, pH值为2时制备的材料, BiOCl组成的球均匀的分散在海泡石中, 而随着pH值的升高BiOCl不能够形成规则的球, 而是片状BiOCl无规则地分散在海泡石中。

海泡石的加入, 使整个溶液体系被海泡石纤维分割形成一个个独立的小区域。在溶液中, 由于Bi^{3+}有三个主键空轨道, 最外层有一孤对电子, 氧原子与Bi配位形成Bi2O2层, Bi2O2层通过层间Cl-连接在一起, 进而形成层状BiOCl[2]。当pH值较低时Bi^{3+}在被海泡石纤维围成的小区域中, 水解形成Bi2O2结构, 从而形成BiOCl晶核。随着时间的延长越来越多的Bi^{3+}水解, 便缓慢的形成了球状的BiOCl, pH过高时就只能自发水解形成片状的BiOCl[15, 16], 而pH值较低则限制Bi^{3+}的水解。pH值=2时, 能形成具有特殊形貌的海泡石-BiOCl负载材料。

2.2.2 温度对材料形貌的影响 为了探索温度对材料形貌的影响, 分别在0℃、10℃、20℃、30℃、

40℃、50℃制备海泡石-BiOCl复合材料。图3给出了所制备复合材料的SEM图。从图3可见, 温度为10℃、40℃、50℃时, 复合材料中片状的BiOCl混乱地分散在海泡石中; 温度为0℃时只有少量不规则的球状BiOCl形成, 大部分还是片状的BiOCl凌乱的分散在海泡石中; 温度为20℃-30℃时片状的BiOCl组成球状的BiOCl, 温度为20℃时形成的BiOCl球粒径为8 μm, 30℃时形成的BiOCl球粒径为2 μm, 且BiOCl球能均匀的分散在海泡石中。

根据阿仑尼乌斯(S.Arrhenius)公式, 随着温度升

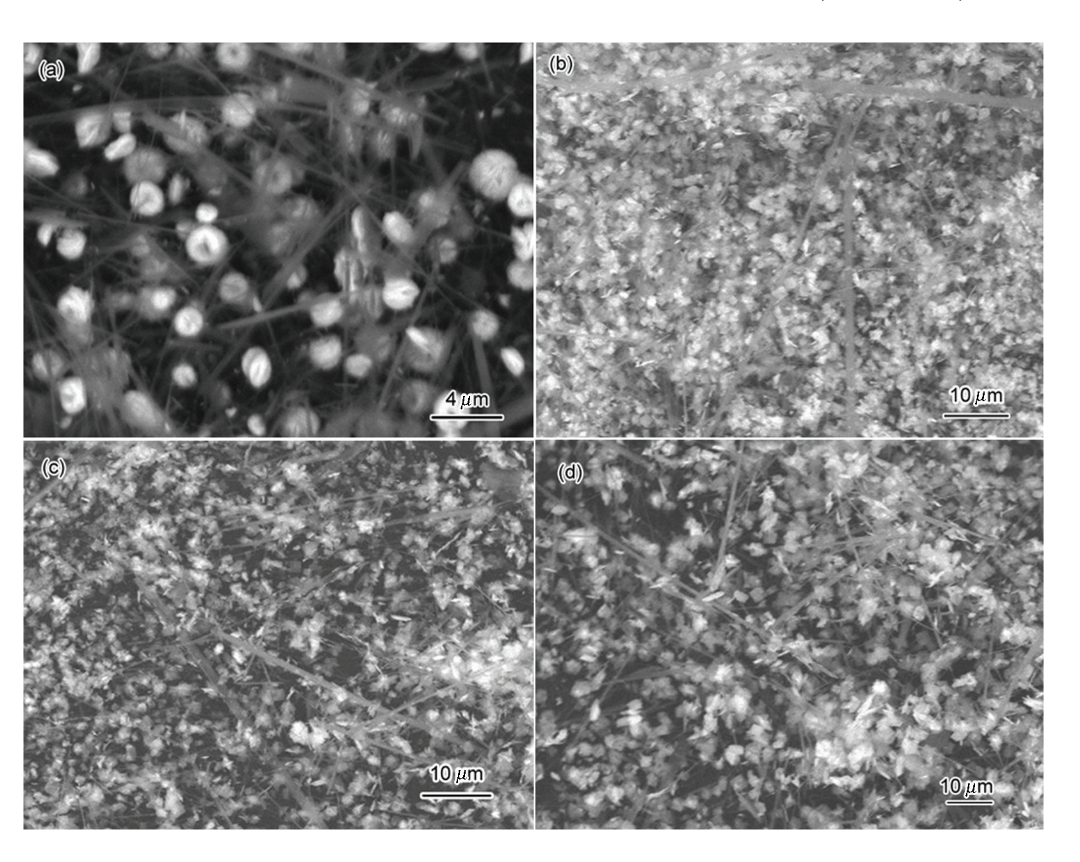


图2 不同pH值条件下制备的海泡石-BiOCl的SEM像

Fig.2 SEM images of sepiolite-BiOCl synthesized under different pH values (a) pH 2, (b) pH 4.5, (c) pH 7, (d) pH 9.5

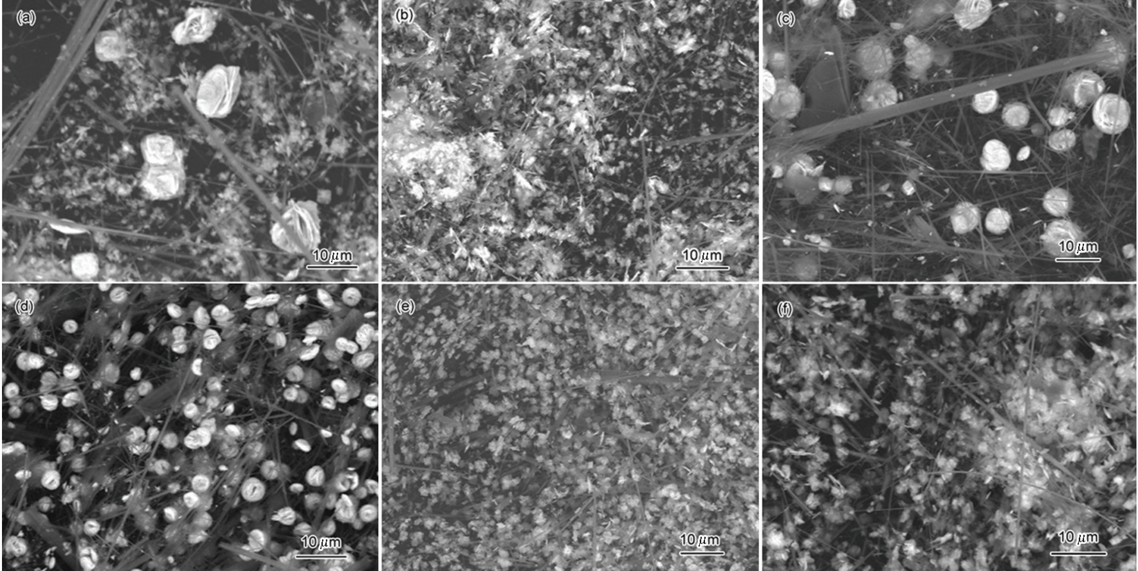


图3 在不同温度下制备的海泡石-BiOCl的SEM像

Fig.3 SEM images of sepiolite-BiOCl synthesized under different temperature (a) 0℃, (b) 10℃, (c) 20℃, (d) 30℃, (e) 40℃, (f) 50℃

高反应速率提高。因此低温时反应速率低, 而且粒子反应活性低, 能参与反应的有效粒子数量降低, 且Bi_2O_2层的Bi-O键较弱, Bi_2O_2与Cl^-离子的作用力也较弱, BiOCl晶核不易形成, 进而限制了花球状BiOCl的形成; 而过高的温度则使大量的粒子运动加剧, 反应速率过大, 不利于花球状的BiOCl的形成; 在30℃反应速率达到最佳, 能形成花球状的BiOCl。

2.2.3 $Bi(NO_3)_3$用量对材料形貌的影响　为了探索$Bi(NO_3)_3$的用量对形貌的影响, 保持体系中盐酸用量、海泡石用量、温度和pH不变, 分别添加10 mL、20 mL、30 mL、40 mL、50 mL $Bi(NO_3)_3$ (0.2mol/L)制备海泡石-BiOCl复合材料。图4给出了所制备的材料的SEM图。从图4可以发现, 当$Bi(NO_3)_3$少量时形成的BiOCl是分散的片状; $Bi(NO_3)_3$的量增加到20 mL时有少量的球形成; 当$Bi(NO_3)_3$达40 mL时有大量的球形成, 但是BiOCl球大小不一, 而且还有少量的片状BiOCl形成; 当$Bi(NO_3)_3$超过40 mL时, 不能形成球状的BiOCl; 当$Bi(NO_3)_3$的量为30 mL时, 能形成较均一的球状BiOCl。

对应一个常规的反应通式: $aA+bB=gG+dD$, 反应速率 $u=k\{c(A)\}^a\cdot\{c(B)\}^b$, 其$c(A)$和$c(B)$分别表示$A$和$B$的浓度。速率公式表明, 随着反应物浓度的提高反应速率增高。反应物浓度影响材料形貌的原因是, 浓度过低时反应速率过低, 而且在海泡石形成的小区域中没有足够的Bi^{3+}进行水解, 因而不易形成球状的BiOCl; 而Bi^{3+}浓度过大使反应速率太高, 在海泡石形成的小区域中有过多的Bi^{3+}参与反应, 在短时间内形成了大量的片状BiOCl, 而不是花球状的。

综上所述, 形成具有花球状BiOCl的海泡石-BiOCl最佳的工艺条件是: 2 g的海泡石, 反应温度30℃, $Bi(NO_3)_3$用量为30 mL, pH为2。

图5给出了BiOCl、海泡石与海泡石-BiOCl的SEM图谱。从图5可以看出, 用水解沉淀法制备的纯的BiOCl呈现片状的结构, 呈现不规整的排列; 海泡石则是大量的不规则的纤维堆积在一起。当采用海泡石与BiOCl复合时可得到大量的花球状的BiOCl均匀的分散在纤维中, 其中图5d是图5c中BiOCl球的高倍扫描电镜图。通过图5d可以看出, 球状的BiOCl由片状的BiOCl均匀的组装形成, BiOCl球的粒径约为2 μm。其原因可能是, 海泡石的纤维状结构组成一个个独立的小区域, 在这个小区域中存在一个良好的pH环境, 合适的Bi^{3+}浓度, 温度也很适宜, 使生成的BiOCl不能够与其他区域的BiOCl相互的联系。在这些小区域中的BiOCl独立生长, Bi^{3+}在被海泡石纤维围成的小区域中, 水解形成Bi_2O_2结构, 从而形成BiOCl晶核。随着时间的延长的越来越多的Bi^{3+}水解, 使该晶核成放射状生长, 便缓慢的形成了球状的BiOCl。

2.3 讨论

分别对纯BiOCl和上述最佳条件下制备的具有球状BiOCl的海泡石-花球状BiOCl负载材料进行光催化实验。图6a, b给出了罗丹明B溶液被光催化降解后的紫外-可见光吸光度扫描曲线; 图6c给出了罗丹明B的被降解时浓度随时间的变化曲线, 其中负数的时间表示的是罗丹明B还没有被光催化降

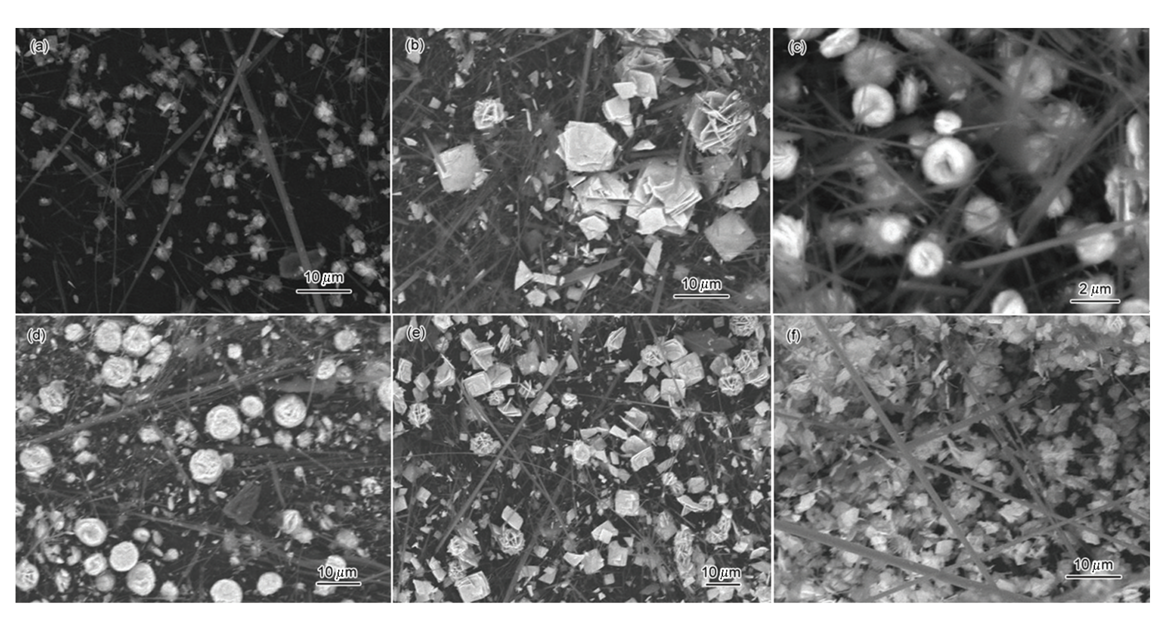


图4 不同$Bi(NO_3)_3$量海泡石-BiOCl的SEM像

Fig.4 SEM images of sepiolite-BiOCl synthesized with different amounts of $Bi(NO_3)_3$ (a) 10 mL, (b) 20 mL, (c) 30 mL, (d) 40 mL, (e) 50 mL, (f) 60 mL

解, 降解从0 min开始。−1 min到0 min的浓度变化为溶液与光催化剂达到吸附平衡的一个过程。从图中可见, 在这个过程中海泡石-花球状BiOCl和BiOCl对罗丹明B的吸附量基本相同。表1列出溶液被光催化剂吸附达到吸附平衡后罗丹明B溶液的吸光度和浓度。从表1可以看出, 纯BiOCl达到吸附平衡后溶液的浓度为8.79 mg/L; 而海泡石-花球状BiOCl达到吸附平衡后溶液浓度为8.75 mg/L, 所以海泡石存在时溶液浓度变化为0.04 mg/L, 基本上不影响溶液浓度, 因此本实验中海泡石基本上没有吸附罗丹明B。图6c中空白Rh-B表示罗丹明B溶液在没有光催化剂而受光照的浓度变化曲线, 可见在没有光催化剂的条件下罗丹明B的浓度基本上没有变化; 图6c中海泡石的曲线表示的是罗丹明B溶液被海泡石光催化降解的曲线, 可见罗丹明B溶液浓度也没有太大的变化, 说明海泡石没有光催化氧化性能。综合图6a-c, 纯的BiOCl需要6-7 min才能将罗丹明B完全降解, 而海泡石-BiOCl能够在5-6 min时就能实现罗丹明B的完全降解, 把光催化效果提高了14.29%-16.67%。

海泡石-花球状BiOCl负载材料的光催化性能高于纯的BiOCl。其原因是, 没有加入海泡石时制备的BiOCl是大量的片无规则的堆积在一起, 在光催化过程BiOCl片不能很好地分散, BiOCl不能与罗丹明B充分接触和吸收光子的能量, 进而影响了光催化性能的发挥; 而在海泡石-花球状BiOCl负载

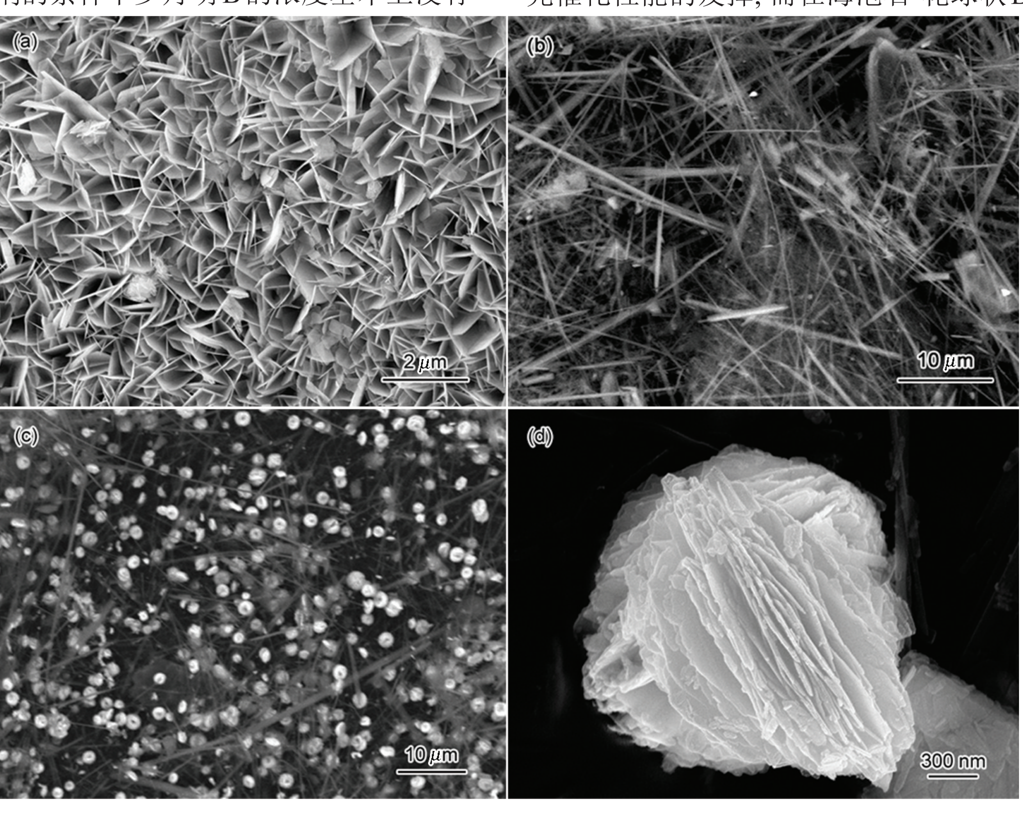


图5 BiOCl、海泡石与海泡石-BiOCl的SEM图谱

Fig.5 SEM images of BiOCl (a), sepiolite (b) and (c , d) sepiolite-BiOCl

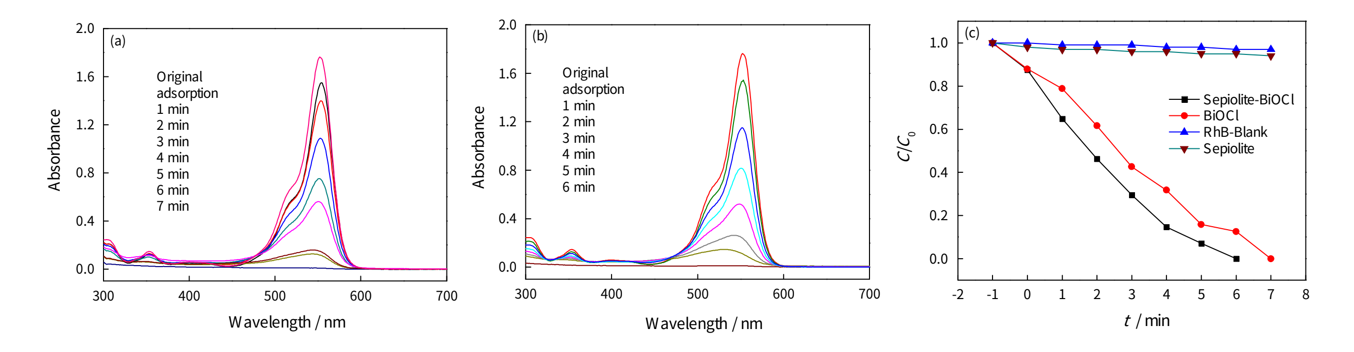


图6 罗丹明B的降解过程

Fig.6 UV–vis absorption spectra (a, b) of the RhB solution in the presence of photocatalysts under UV light irradiation: (a) pure BiOCl, (b) sepiolite-BiOCl, respectively; (c) the photodegradation of RhB

材料中, 海泡石使BiOCl形成大小均一分散均匀的球形, 球状BiOCl又由片状的BiOCl组成, 规则的组装使BiOCl光催化反应面积大大增加, 能很充分与罗丹明B溶液接触, 时BiOCl的光催化性能提高。

为了探索材料的稳定性, 进行了重复光催化实验。图7给出了重复实验中罗丹明B浓度与时间的变化曲线, 其中空白Rh-B 表示罗丹明B溶液在没有

表1 罗丹明B溶液被光催化剂吸附后溶液的吸光度与浓度

Table 1 The absoranbce and concentration of Rh-B after adsorbed by photocatalyst

	Absorbance	C(mg/L)
Rh-B	1.764	10.00
BiOCl	1.550	8.79
Sepiolite-BiOCl	1.543	8.75

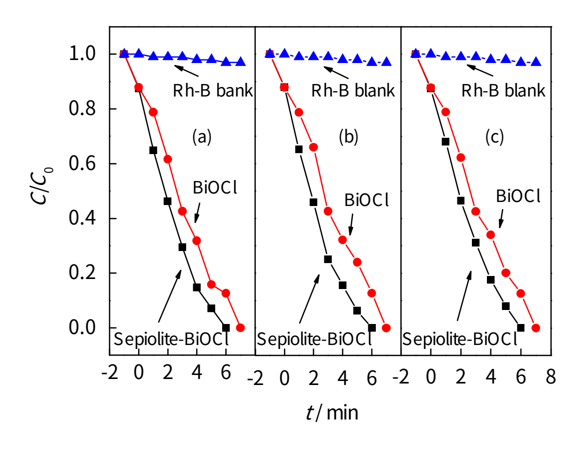


图7 罗丹明B被BiOCl和海泡石-BiOCl降解

Fig.7 Rh-B degradation by BiOCl and sepiolite-BiOCl (a) the first cycle; (b) the second cycle; (c) the third cycle; C_0- initiatial concentration of Rh-B; *C*-residual concentration of Rh-B

光催化剂而受光照的浓度变化曲线; 海泡石与海泡石-BiOCl降解的罗丹明B溶液中负数时间表示还没有光催化降解, −1 min到0 min表示光催化剂与溶液达到吸附平衡的过程。从图7可见, 海泡石-BiOCl与海泡石的吸附海泡石的量基本相同, 但是海泡石-BiOCl的光催化效果比纯BiOCl的高。在二次和三次循环中海泡石-BiOCl依然能在6 min内把罗丹明B完全降解, BiOCl也能在7 min内将罗丹明B完全降解, 说明海泡石-BiOCl有良高的稳定性。

3 结　论

1. 在30℃加入30 mL的$Bi(NO_3)_3$溶液, 氨水滴定来控制pH=2, 水解后可制备出海泡石-花球状BiOCl负载材料, 其中的BiOCl形成大小均一的微球, 而且BiOCl微球均匀的分散在海泡石中。

2. 以罗丹明B为目标降解物进行光催化降解, 海泡石-花球状BiOCl比纯BiOCl有更高的光催化效率, 海泡石将BiOCl的光催化效果提高14.29%–16.67%。

3. 三次循环后海泡石-花球状BiOCl的光催化效果基本没有降低, 表明海泡石-花球状BiOCl有较高的循环稳定性。

参 考 文 献

1　Marye Anne. Fox, Maria T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, Chemistry Reviews, **93**(1), 341(1993)

2　K. L. Zhang, C. M. Liu, F. Q. Huang, C. Zheng, W. D. Wang, Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst, Applied Catalysis B: Environmental, **68**(3), 125, 2006

3　ZHANG Fangfang, WANG Cong, WU Sujuan, CUI Yinfang, CHEN Jiushan, WANG Tianmin, Synthesis and photocatalytic properties of Ag /BiOCl compound nanofilms, Chinese Journal of Rare Metals, **36**(2), 272(2012)
(张放放, 王　聪, 吴素娟, 崔银芳, 程久珊, 王天民, Ag/BiOCl复合纳米薄膜的合成及光催化性能研究, 稀有金属, **36**(2), 272(2012))

4　G. F. Li, F. Qin, R. M Wang, S. Q. Xiao, H. Z. Sun, R. Chen, BiOX (X=Cl, Br, I) nanostructures: Mannitol-mediated microwavesynthesis, visible light photocatalytic performance, and Cr (VI) removal apacity, Journal of Colloid and Interface Science, **409**, 43(2013)

5　J. Zhang, J. X. Xia, S. Yin, H. M. Li , H. Xu, M. Q. He, L. Y. Huang, Q. Zhang, Improvement of visible light photocatalytic activity over flower-like BiOCl/BiOBr microspheres synthesized by reactable ionic liquids, Colloid sand Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **420**, 89, (2013)

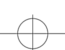
6　L. Kong, Z. Jiang, Henry H.Clai, Peter P. Edwards, Does noble metal modification improve the photocatalytic activity of BiOCl, Progressin Natural Science: Materials International, **23**(3), 286(2013)

7　Sajjad Shamaila, Ahmed Khan Leghari Sajjad, F. Chen, J. L. Zhang, WO_3/BiOCl, a novel heterojunction as visible light photocatalyst, Journal of Colloid and Interface Science, **356**(2), 465 (2011)

8　Y. J. Li, Z. G. Song, C. Li, R. H. Wan, J. B. Qiu, Z. W. Yang, Z. Y. Yin, Y. Yang, X. Wang, Q. Wang, Efficient near-infrared to visible and ultraviolet upconversion in polycrystalline BiOCl: Er^{3+}/Yb^{3+}synthesized at low temperature , Ceramics International, **39**(8), 8911 (2013)

9　J. H. Yu, B.Wei, L. Zhu, H. Gao, W. J. Sun, L. L. Xun, Flowerlike C- doped BiOCl nanostructures: Facile wet chemical fabrication and enhanced UV photocatalytic properties, Applied Surface Science, **284**, 497(2013)

10　LIU Jingjun, ZHAI Xueliang, Sepiolite catalyst carrier and its development prospect, Multipurpose Utilization of Mineral Resources, The Catalysts Carried on Sepiolite and Its Development Prospects, **4**, 33(2002)
(刘进军, 瞿学良, 海泡石载体催化剂及其发展前景, 矿产综合利



用, **4**, 33(2002)

11 A. Neren Ökte, ElÇin SayınsÖz. Characterization and photocatalytic activity of TiO_2 supported sepiolite catalysts, Separation and Purification Technology, **62**(3), 535(2008)

12 Y. L. Zhang, D. J. Wang, G. K. Zhang, Photocatalytic degradation of organic contaminants by TiO_2/sepiolite composites prepared at low temperature, Chemical Engineering Journal, **173**(1), 1(2011)

13 W. G. Xu, S. F. Liu, S. X. Lu, S. Y. Kang, Y. Zhou, H. F. Zhang, Photocatalytic degradation in aqueous solution using quantum-sized ZnO particles supported on sepiolite, Journal of Colloid and Interface Science, **351**(1), 210(2010)

14 Y. Y. Gao, H. H. Gan, G. K. Zhang, Y. D. Guo, Visible light assisted Fenton-like de-gradation of rhodamine B and 4-nitrophenol solutions with a stable poly-hydroxyl-iron/sepio-lite catalyst, Chemical Engineering Journal, **217**, 221(2013)

15 LIU Hongqi, GU Xiaona, CHEN Feng, ZHANG Jinlong, Preparation of nano BiOCl microsphere and its fabrication machanism, Chinese Journal of Catalysis, **32**(1), 129(2011)
(刘红旗, 顾晓娜, 陈　锋, 张金龙, BiOCl 纳米片微球的制备及其形成机理, 催化学报, **32**(1), 129(2011))

16 P. Ye, J. J. Xie, Y. M. He, L. Zhang, T. H. Wu, Y. Wu, Hydrolytic synthesis of flowerlike BiOCl and its photocatalytic performance under visible light, Materials Letters, **108**(1), 168(2013)